



USA

Ministero delle Attività Produttive
Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi
Ufficio G2



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

Invenzione Industriale

N. **MI2002 A 002056**

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Roma, li **30 OTT. 2003**

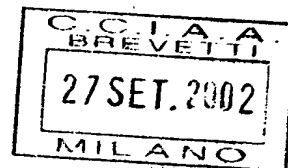
IL DIRIGENTE
Paola Giuliano
.....
Dr.ssa Paola Giuliano

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale

a nome: NUOVO PIGNONE HOLDING S.p.A.

di nazionalità: italiana

con sede in: FIRENZE



La presente invenzione si riferisce ad una lega a base cobalto per il rivestimento di organi soggetti ad erosione da liquido.

In particolare, la presente invenzione concerne una lega a base di cobalto in forma di polvere idonea al rivestimento di organi soggetti ad erosione da liquido come le palette di turbine a vapore e al relativo metodo di applicazione per incrementarne la resistenza all'erosione a seguito di urto con particelle di liquidi.

Notoriamente, nelle turbine a vapore è necessario che la pressione di condensazione sia a valori il più basso possibili al fine di ottenere le più elevate potenze di uscita in cicli semplici e combinati.

In queste condizioni di lavoro, le palette del rotore a bassa pressione sono sottoposte a diversi stress chimici e fisici e sono quindi soggette a processi di erosione dovuti sia alla presenza di svariate particelle di acqua nel flusso di vapore sia alle elevate velocità di punta delle palette.

MI 2002A 002056

I fenomeni di erosione dei componenti di turbine a vapore, che si verificano a seguito dei ripetuti urti con i liquidi nelle condizioni di lavoro protratto, sono già state oggetto di studio e documentate in Wear, M. Lesser 1995, 28-34.

Al fine di ovviare gli inconvenienti dovuti a questi fenomeni di erosione si è cercato di porre rimedio, da un punto di vista della progettazione, incrementando la spaziatura assiale tra lo statore ed il rotore oppure estraendo l'umidità tra le file delle palette attraverso fori o luci realizzati sulle palette dello statore.

Questi rimedi non si sono mostrati particolarmente idonei a risolvere il problema, poiché determinano una riduzione nelle prestazioni della turbina.

Si è quindi tentato di estendere la vita media di esercizio delle pale da turbina, studiando nuovi materiali di rivestimento che siano in grado di ridurre la velocità di erosione dei metalli causata da separazione liquida da urto (F.J. Heymann, ASM Handbook Vol. 18, p.221).

I miglioramenti in questo campo sono stati raggiunti, ad oggi, ricorrendo a trattamenti specifici sulla superficie metallica delle palette, quali l'indurimento ad induzione o a fiamma locale, median-

te brasatura con placchetta di stellite o con acciai per utensili, o mediante rivestimenti duri applicati per saldatura.

Per valutare la resistenza all'erosione, i materiali di rivestimento di tecnica nota di maggior interesse sono stati suddivisi, approssimativamente, in due gruppi, quello dei carburi e quello dei materiali metallici tra cui annoveriamo lo Stellite 6 secondo quanto già descritto in letteratura come nella pubblicazione "Erosion-resistant Coating for Low-pressure Steam Turbine Blades, Euromat '99".

Per il trattamento superficiale sono stati selezionati la nitrurazione ionica con rivestimento di PVD utilizzando nitruro di titanio e nitruro di cromo o zirconio.

Le palette sottoposte al trattamento di nitrurazione ionica seguita da due successivi rivestimenti di PVD erano costituite da uno strato di nitruro di titanio seguito da un rivestimento di nitruro di zirconio o di nitruro di cromo.

Tutti i rivestimenti in PVD presentavano uno spessore di circa 3-4 μm . Le prove di rivestimento mostravano una discontinuità di rivestimento dei modelli ed il comportamento era considerato non soddisfacente.

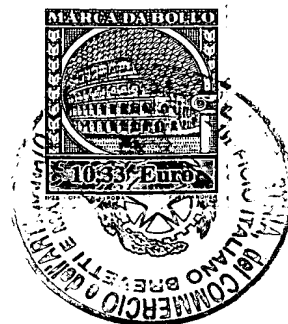
L'esame sotto SEM rimarcava che il rivestimento di PVD non era sostanzialmente in grado di opporsi all'erosione da impatto mentre lo strato di nitruro era soggetto a lesioni per microfratture insieme con i nitruri di lamina presenti nella struttura.

Sono state testate quindi le palette con rivestimenti metallici con HVOF (Triballoy 800).

Le prestazioni della lega Triballoy 800, quale materiale di rivestimento contro l'erosione da liquidi, si sono rivelate essere inadeguate.

Dalle indicazioni ottenute nei test effettuati si può infatti ritenere che questi rivestimenti in lega metallica non siano neppure così efficaci, nel limitare i fenomeni di erosione, come le superfici non rivestite del materiale di base.

Questo comportamento della lega Triballoy 800 veniva evidenziato sia dai risultati delle prove di adesione (tutti i rivestimenti testati non superano questa prova) sia attraverso l'osservazione micrografica SEM che rivelava la presenza di numerose microfratture nello strato di rivestimento. Infatti, la microstruttura di questi rivestimenti presenta un elevato contenuto di ossido ed una marcata porosità che lo rendono inadeguato a resistere all'erosione da liquidi.



Sono stati quindi testati palette con rivestimenti metallici (Stellite 6) mediante HVOF.

Le leghe stellite, pur essendo notoriamente un materiale idoneo al rivestimento, mostrano tutti i loro limiti quando applicate mediante HVOF. Infatti, l'analisi micrografica mostra che le particelle a basso tenore risultano essere anche avvolte in una pellicola di ossido.

Questo fatto viene anche confermato dalla morfologia superficiale rilevata mediante SEM, che rivela un distacco o scollamento del materiale proprio lungo queste particelle.

Sono state quindi testate le palette trattate con rivestimenti con HVOF e carburi SD-Gun TM.

I risultati ottenuti con questi tipi di rivestimento sono in qualche caso comparabili o migliori, di quelli ottenuti con il materiale di base indurito (WC-IOCo-4CrSD-Gun TM e 88 WC-12Co HVOF).

I casi in cui si è verificato un comportamento non soddisfacente possono essere spiegati mediante la ridotta adesione del rivestimento e attraverso la ben nota fragilità intrinseca (dovuta alla presenza di carburi di cromo).

Viceversa, i rivestimenti di tecnica nota che forniscono i migliori risultati sono quelli realiz-

zate in carburi di tungsteno con una matrice in cobalto o cromo-cobalto, a seconda del procedimento di rivestimento utilizzato.

I rivestimenti che presentano una buona resistenza all'erosione sono caratterizzati da un distacco del materiale su una piccola porzione del campione mentre questo fenomeno interessa una superficie molto più estesa dei materiali le cui caratteristiche di resistenza sono ritenute poco soddisfacenti.

Questo differente comportamento può essere spiegato prendendo in considerazione la morfologia superficiale.

Quando lo strato di rivestimento superficiale inizia a perdere la sua conformazione a seguito della perdita di materiale, l'interazione liquido/solido è particolarmente complessa. In questa situazione le pressioni impulsive o di impatto, che innescano il fenomeno dell'erosione, sono ampiamente influenzate dal punto in cui ha luogo il contatto iniziale con le gocce che cadono su una cresta (pendenza), sviluppando pressioni locali inferiori rispetto alle gocce che cadono in un cratere.

Nel caso dei materiali di base la bassa resistenza opposta dalla superficie rende la rimozione del materiale pressoché completamente uniforme lungo

l'intera area coinvolta dal test.

Il comportamento insoddisfacente della maggior parte dei rivestimenti di tecnica nota possono essere spiegati dalla ridotta adesione del rivestimento sul substrato metallico e dalla ben nota fragilità intrinseca (a causa della presenza di carburi di cromo).

Viceversa, i rivestimenti di tecnica che forniscono i migliori risultati sono quelli realizzati in carburi di tungsteno con matrice di cobalto, cromo-cobalto, a seconda dell'utilizzo del processo di rivestimento.

In generale, le prestazioni dei rivestimenti con HVOF migliorano all'aumento del contenuto del carburo di tungsteno. La morfologia micrografica del rivestimento di 88WC-12Co è, infatti, più omogeneo rispetto a quello di 83WC-17Co. D'altronde la differenza nella prestazione dello stesso materiale (WCIOCo-4Cr), applicato per mezzo di SD-GunTM o HVOF è ben marcata. I risultati del primo sono incoraggianti, mentre quelli del secondo sono insoddisfacenti.

Questo conferma che attualmente il processo di spruzzatura riveste una certa importanza nel raggiungimento di determinate prestazioni del rivestimento.

I trattamenti termici di tecnica nota per incre-

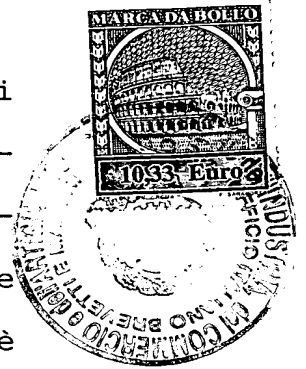
mentare la durezza, hanno però sino ad oggi mostrato un ridotto incremento della resistenza all'erosione dovuta ad una eccessiva fragilità.

E' stato verificato che nel caso di rivestimenti mediante spruzzatura termica, un parametro significativo per valutare la resistenza all'erosione da liquidi è la resistenza di adesione. Un basso valore suggerisce immediatamente che il rivestimento non è appropriato. Un requisito aggiuntivo per la resistenza all'erosione è la buona qualità della microstruttura di rivestimento.

Attualmente si sente quindi l'esigenza di poter disporre di nuovi tipi di rivestimento o di trattamento per componenti delle turbine a gas che siano in grado di ridurre efficacemente la velocità dell'erosione metallica dovuta a separazione per urto con liquidi.

Uno degli scopi generali della presente invenzione consiste quindi nel fornire una lega per il rivestimento dei componenti di turbine a vapore che sia altamente resistente ai fenomeni di erosione metallica a seguito di urto con liquidi.

Un ulteriore scopo dell'invenzione consiste nel fornire un metodo per il trattamento delle superfici di organi metallici soggetti ad erosione, in partico-



lare palette di turbine a vapore, che incrementi efficacemente la resistenza di adesione del rivestimento applicato.

Non ultimo scopo consiste nel fornire una lega ed un metodo per il rivestimento di palette di turbine a vapore che sia di semplice realizzazione e non comporti elevati costi di produzione.

Si è ora sorprendentemente trovato che è possibile ottenere un rivestimento per componenti di turbine a vapore soggetti ed erosione, applicando sulle superfici metalliche di detti componenti una lega a base cobalto, avente una composizione particolarmente ricca in tungsteno ed opportunamente selezionata.

La lega secondo l'invenzione è del tipo leghe stellite o di Haynes, con cui si intende un materiale che appartiene alla famiglia di leghe dure non ferrose a base di cobalto, cromo e tungsteno, resistenti alla corrosione ed all'usura.

In particolare la richiedente ha ora individuato una composizione di lega particolarmente adatta per il rivestimento di componenti di turbine a vapore, comprendente

cromo	28 - 32% in peso
tungsteno	6 - 8% in peso
silicio	0,1 - 2% in peso

carbonio 1,2 - 1,7% in peso

nichele 3 - 6% in peso

molibdeno 1 - 3%

cobalto il rimanente a raggiungere 100%.

Secondo una forma di realizzazione la lega dell'invenzione può ulteriormente comprendere ferro tra 0 - 1% in peso, manganese tra 0 - 1% in peso ed altri elementi in un quantitativo compreso tra lo 0 ed lo 0,5% in peso.

La lega dell'invenzione presenta una selezionata composizione chimica ottimizzata al fine di esaltare le caratteristiche antierosione da liquido quando viene applicata su organi soggetti a fenomeni di erosione quali ad esempio i componenti di turbine a vapore.

E' stato verificato che le composizioni di lega dell'invenzione, vantaggiosamente fornite in forma di polvere, consentono di realizzare uno strato di rivestimento sui componenti delle turbine a vapore altamente resistente alle sollecitazioni meccaniche determinate dall'impatto con le particelle di liquido.

In particolare, dalla realizzazione di test specifici è emerso che l'utilizzo della lega dell'invenzione consente di realizzare rivestimenti che mostrano una resistenza all'erosione da urto con

liquidi superiore di un ordine di magnitudine (ad esempio 2.100.000 di impatti contro i 180.000 ai materiali indurenti tradizionale) rispetto ai valori di resistenza di altri materiali utilizzati nella tecnica nota.

Inoltre si è riscontrato che l'applicazione della lega dell'invenzione sulle superfici di palette per turbine, determina una resistenza all'erosione inaspettatamente più elevata rispetto all'utilizzo delle composizioni di stellite di carico di tipo noto.

La lega dell'invenzione, presenta un selezionato quantitativo di alcuni elementi che determina le proprietà di resistenza alla corrosione da liquido quando applicata sulle superficie di componenti di turbine.

In particolare, il contenuto di carbonio nella composizione è ottimizzato e bilanciato per formare carburi di idonea stechiometria, i contenuti di cromo e quelli elevati di tungsteno e molibdeno sono selezionati per ottenere un miglioramento del rafforzamento per soluzione solida e per ottenere valori massimi di precipitazione di carburi di idonea stechiometria. Inoltre la composizione della lega dell'invenzione presenta un elevato contenuto in ni-

chel, preferibilmente tra 3,5 e 5,5%, in maniera da incrementare la duttilità della lega e la resistenza dello strato di rivestimento.

In accordo ad un altro aspetto dell'invenzione viene fornito un metodo per il trattamento di organi soggetti ad erosione, in particolare componenti di una turbina a vapore, comprendente l'applicazione di una lega a base di cobalto precedentemente descritta sulla superficie di detto organo o componente di turbina, per realizzare uno strato di rivestimento antierosione.

In accordo ad una forma di realizzazione preferita l'applicazione del rivestimento su organi soggetti ad erosione come ad esempio palette, rotore, statore, lamelle di turbine a vapore, viene realizzata mediante placcatura con laser, vantaggiosamente utilizzando un'apparecchiatura laser a CO₂ o un Nd-Yag laser.

La lega dell'invenzione risulta infatti essere particolarmente idonea per l'utilizzo nella placcatura a laser che prevede una o più passate sulle superfici degli organi metallici soggetti ad erosione in maniera da formare uno o più strati di rivestimento.

In accordo ad una forma di realizzazione il materiale metallico da sottoporre al trattamento antie-



rosione dell'invenzione può venire preventivamente riscaldato e quindi placcato mediante uso di tecnologia laser (laser cladding).

Le differenze tra i comportamenti di un componente di turbina trattato secondo il metodo dell'invenzione e componenti in metallo non placcati o placcati con prodotti dell'arte nota sono evidenti dall'allegato disegno in cui:

la figura illustra un grafico relativo a prove comparative di erosione da liquido su 4 campioni in metallo.

In particolare, nell'allegata figura è illustrato un grafico che riporta in ascissa il numero di impatti ed in ordinata la perdita di volume a seguito dell'impatto con le gocce di liquido.

Il grafico riassume i risultati di erosione da gocce di liquido spruzzate attraverso un ugello di 0,13 mm su quattro provini realizzati in acciaio inossidabile martensitico, il medesimo materiale ma con trattamento di tempra (MT), stellite integrale ed acciaio inossidabile rivestito con uno strato realizzato per placcatura a laser della lega dell'invenzione, secondo l'esempio 1.

Il grafico evidenzia l'incrementata resistenza all'erosione da goccioline di liquido del campione

trattato in accordo all'invenzione rispetto ai campioni di arte nota.

Il materiale di rivestimento in accordo alla presente invenzione, una volta applicato su superfici metalliche di componenti di turbine a vapore presenta un'elevata resistenza di adesione.

Le elevate caratteristiche di resistenza del rivestimento realizzato con il metodo dell'invenzione sono giustificate anche dalla sua morfologia microstrutturale.

Si è infatti riscontrato che la struttura del rivestimento realizzato con tecnica laser è molto fine e la rimozione del materiale, che si verifica essenzialmente attraverso cracking lungo i legami di carburo, risulta di ridotta entità anche dopo protratti periodi di attività della turbina.

Inoltre, la lega di rivestimento applicata secondo il metodo dell'invenzione tende a distaccarsi, a seguito di prolungate e ripetute sollecitazioni, solo su una ridotta porzione del campione mentre questo fenomeno interessa un'area superficiale molto più estesa quando il rivestimento è realizzato con materiali della tecnica nota.

L'applicazione della tecnologia laser rende quindi possibile la realizzazione di rivestimenti do-

tati di elevata resistenza all'erosione per separazione a seguito di urto con liquidi, riducendo al minimo l'alterazione del materiale base. Inoltre, l'utilizzo della tecnologia laser consente che i trattamenti per alleggerire dallo stress siano effettuati a temperature appena inferiori alla temperatura di rinvenimento, evitando così possibili effetti negativi sulla tenacità.

I seguenti esempi sono forniti a mero scopo illustrativo della presente invenzione e non devono essere intesi in senso limitativo dell'ambito di protezione come risulta dalle accluse rivendicazioni.

Esempio 1

E' stata utilizzata una composizione in forma di polvere per il rivestimento di componenti meccaniche di turbine a vapore avente la seguente formulazione:

Cr	30%
W	7%
Si	1%
C	1,5%
Ni	4,5%
Fe	<0,3%
Mn	<0,3%
Co	53,4%

Mo	1,8%
Altro	0,25%

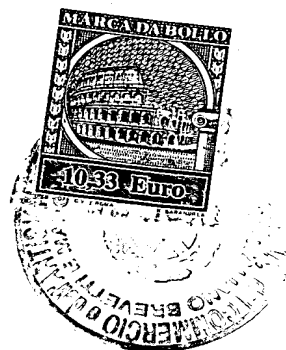
La polvere è stata applicata su palette in acciaio inossidabile di turbine mediante placcatura con YAG laser (laser cladding) per realizzare uno strato dello spessore pari a ca. 1,2 mm

Esempio 2

Nella seguente Tabella sono esemplificate alcune formulazioni di composizioni in forma di polvere secondo il presente invenzione.

El.	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3
Cr	28 %	31,5 %	30%
W	6,1 %	7,5%	7%
Si	0,2 %	1,8%	1%
C	1,3 %	1,6%	1,5%
Ni	3,2 %	5,8%	4,5%
Fe	0,01 %	0,9%	0,5%
Mn	0,01 %	0,8%	0,3%
Mo	1,1 %	2,9%	2%
Co	Bilancia- mento	Bilancia- mento	Bilancia- mento
Altro	0,01 %	0,005%	0,05%

* * * * *



RIVENDICAZIONI

1. Metodo per il trattamento di organi soggetti ad erosione, comprendente l'applicazione di una lega a base di cobalto sulla superficie di detto organo per realizzare uno strato di rivestimento antierosione, caratterizzato dal fatto che detta lega comprende

cromo	28 - 32% in peso
tungsteno	6 - 8% in peso
silicio	0,1 - 2% in peso
carbonio	1,2 - 1,7% in peso
nicel	3 - 6% in peso
molibdeno	1 - 3% in peso

cobalto il rimanente a raggiungere il 100% in peso.

2. Metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detta composizione comprende ulteriormente ferro dallo 0,01 all'1% in peso e/o manganese dallo 0,01 all'1% in peso.

3. Metodo secondo la rivendicazione 1 o 2, caratterizzato dal fatto che detti organi comprendono i componenti di una turbina a vapore.

4. Metodo secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che detti componenti sono le palette di una turbina a vapore.

5. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-4, caratterizzato dal fatto che

l'applicazione viene realizzata mediante placcatura a laser.

6. Metodo secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che detto laser è un laser a CO₂ o un YAG laser.

7. Metodo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni 1-6, caratterizzato dal fatto che lo strato di rivestimento applicato ha uno spessore compreso tra 0,1 e 5 mm.

8. Metodo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni 1-7, caratterizzato dal fatto di comprendere ulteriormente una fase preliminare di riscaldamento del componente da trattare.

9. Metodo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni 1-8, caratterizzato dal fatto di comprendere una pluralità di passaggi di applicazione di detta lega.

10. Lega a base cobalto per il rivestimento di organi soggetti ad erosione da liquidi caratterizzata dal fatto di comprendere:

cromo	28 - 32% in peso
tungsteno	6 - 8% in peso
silicio	0,1 - 2% in peso
carbonio	1,2 - 1,7% in peso
nicel	3 - 6% in peso

molibdeno 1 - 3% in peso

cobalto il rimanente a raggiungere 100% in peso.

11. Lega secondo la rivendicazione 10, caratterizzata dal fatto di comprendere ulteriormente ferro dallo 0,01 all'1% in peso e/o manganese dallo 0,01 all'1% in peso.

12. Lega secondo le rivendicazioni 10 o 11, caratterizzata dal fatto di avere la seguente composizione

Cr	28 %
W	6,1 %
Si	0,2 %
C	1,3 %
Ni	3,2 %
Fe	0,01 %
Mn	0,01 %
Mo	1,1 %
Co	Bilanciamento

13. Lega secondo le rivendicazioni 10 o 11, caratterizzata dal fatto di avere la seguente composizione

Cr	31,5 %
W	7,5%
Si	1,8%

C	1,6%
Ni	5,8%
Fe	0,9%
Mn	0,8%
Mo	2,9%
Co	Bilancia- mento



14. Lega secondo le rivendicazioni 10 o 11, caratterizzata dal fatto di avere la seguente composizione

Cr	30%
W	7%
Si	1%
C	1,5%
Ni	4,5%
Fe	0,5%
Mn	0,3%
Mo	2%
Co	Bilancia- mento

15. Lega secondo le rivendicazioni 10 o 11, caratterizzata dal fatto di avere la seguente composizione

Cr	30%
W	7%

Si	1%
C	1,5%
Ni	4,5%
Fe	<0,3%
Mn	<0,3%
Co	53,4%
Mo	1,8%
Altro	0,25%

16. Organo o manufatto soggetto ad erosione da liquidi caratterizzato dal fatto di comprendere un rivestimento superficiale per prevenire l'erosione da liquidi comprendente un rivestimento in lega secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 10-15.

17. Organo o manufatto secondo la rivendicazione 16, caratterizzato dal fatto di essere un componente di una turbina a vapore.

18. Organo o manufatto secondo la rivendicazione 17, caratterizzato dal fatto che detto componente è una paletta di una turbina a gas.

19. Organo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 16 - 18, caratterizzato dal fatto che detto rivestimento superficiale anti erosione ha uno spessore compreso tra 0,1 e 5 mm.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.



CA

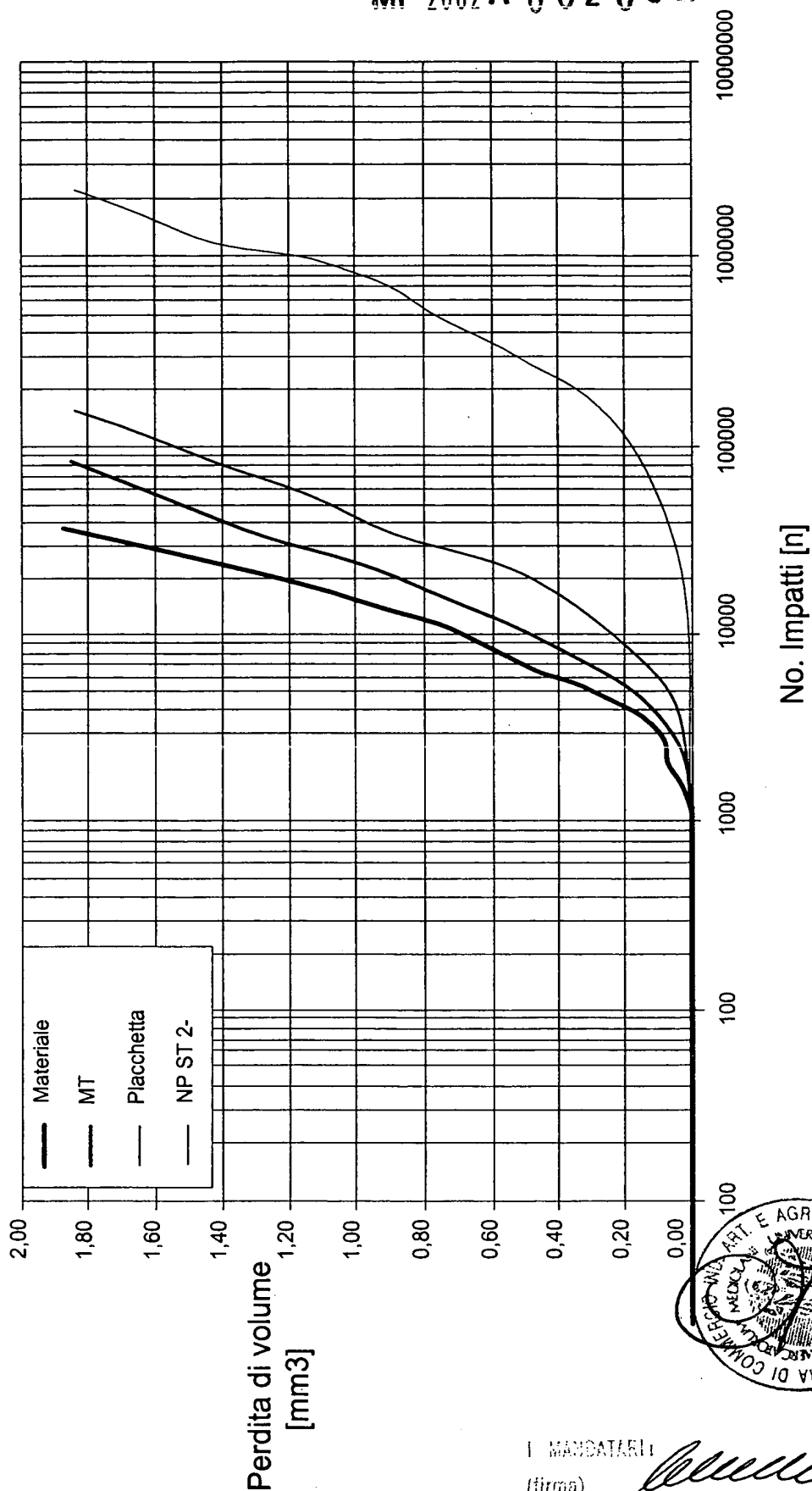
I MANDATARI

(firma)

(per sé e per gli altri)

MI 2002 A' 0 0 2 0 5 6

Indurito x 20 Cr 13
Ugello per l'erosione da liquidi di 0.13 mm



I MANDATARI
(firma)

(per sé e per gli altri)